

**PRODUCTION OF CARBON-BLACK-CONTAINING MOLDING****Publication number:** JP10139920**Publication date:** 1998-05-26**Inventor:** FUKUYAMA YUTAKA; IKEDA MICHIIRO;  
HASHIGUCHI TADASHI**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:****- international:** C08K3/04; C08L101/00; C09C1/56; C08K3/00;  
C08L101/00; C09C1/44; (IPC1-7): C08K3/04;  
C08L101/00; C09C1/56**- european:****Application number:** JP19960296335 19961108**Priority number(s):** JP19960296335 19961108**Report a data error here****Abstract of JP10139920**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a carbon-black-containing molding in which carbon black is well dispersed without generating, dust and of which handleability, by mixing an organic compound and/or a polymer thereof with a carbon black and pressure-molding the mixture. **SOLUTION:** 0.5-50 pts.wt. solution obtained by dissolving an organic compound having an oxygenous functional group and/or a basic functional group or a polymer thereof in water or an organic solvent is mixed with 50-99.5 pts.wt. carbon black such as furnace black, thermal black, Ketjen Black or lamp black to obtain a mixture. This mixture is pressure-molded under a pressure of 1-500 kgf/cm<sup>2</sup>. As a result, a carbon-black-containing molding can be obtained without causing deterioration in properties, heating, heat generation and a resultant phase change of the vehicle. It is also effective that before the carbon black is used, 50-98 pts.wt. carbon black is wetted with 2-50 pts.wt. oil and/or a liquid resin or 50-89 pts.wt. carbon blade is wetted with 11-50 pts.wt. water.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(117306C)

Partial translation of Reference 2:

JP Patent Application (Unexamined) Disclosure No. 10-139920 -  
May 26, 1998

Application No. 08-296335 - November 8, 1996

Applicant: Mitsubishi Kagaku K.K., Tokyo, JP

Title: Method for the production of a molding containing carbon  
black

[Claims]

1. Method for the production of a molding containing carbon black, characterized by premixing 0.5 to 50 parts by weight of an organic compound and/or its polymer with 50 to 99.5 parts by weight of carbon black, and then pressure-molding the mixture under a pressure of 1 to 500kgf/cm<sup>2</sup>.
2. Method for the production of a molding containing carbon black according to Claim 1, wherein the organic compound or its polymer has an oxygen-containing functional group and/or a basic functional group.
3. Method for the production of a molding containing carbon black according to Claim 1 or 2, wherein 0.5 to 50 parts by weight of a solution, obtained by dissolving the organic compound or its polymer having an oxygen-containing functional group and/or a basic functional group with water or an organic solvent, is premixed with 50 to 99.5 parts by weight of carbon black, and then the mixture is pressure-molded under 1 to

500kgf/cm<sup>2</sup>.

4. Method for the production of a molding containing carbon black according to any one of Claims 1 to 3, wherein 50 to 98 parts by weight of carbon black are pre-wetted with 2 to 50 parts by weight of oil and/or liquid resin, and then pressure-molded under a pressure of 1 to 500kgf/cm<sup>2</sup>.
5. Method for the production of a molding containing carbon black according to any one of Claims 1 to 4, wherein 50 to 89 parts by weight of carbon black are pre-wetted with 11 to 50 parts by weight of water, and then pressure-molded under a pressure of 1 to 500kgf/cm<sup>2</sup>.

[Excerpt from the detailed description of the invention]

[0031]

It is possible to carry out the pressure-molding by vacuum-deaerating the mixture containing carbon black to be used for molding and its periphery. The molding containing carbon black can be produced easily, and the preparation of various compositions containing carbon black, such as resin composition, coating, rubber composition, ink, etc. is possible, because the carbon black is moderately premixed with various organic components.

Furthermore, the obtained molding excels in handling properties; and it is suitable for transportation and storage.

[0040] Example 4

A 10% spindle oil solution of succinimide (H646, manufactured by Nippon Cooper) was added to carbon black (CF9, manufactured by Mitsubishi Kagaku), then the mixture was mixed with a mixer and pressure-molded to obtain a molding containing carbon black.

[0042] Consideration

The molding produced by molding the mixture obtained by adding a solution of spindle oil and H646 to carbon black contained almost no agglomerates of  $44\mu\text{m}$  or more (0.64%), and the mixture can be mixed and processed without having to clean the apparatus frequently due to blockade of strainers and pipes.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139920

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
C08K 3/04  
C08L 101/00  
C09C 1/58

識別記号

F I  
C08K 3/04  
C08L 101/00  
C09C 1/58

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-298335  
(22) 出願日 平成8年(1996)11月8日

(71) 出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72) 発明者 福山 裕  
北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱  
化学株式会社黒崎事業所内  
(72) 発明者 池田 道弘  
北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱  
化学株式会社黒崎開発研究所内  
(72) 発明者 橋口 正  
北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱  
化学株式会社黒崎事業所内  
(74) 代理人 弁理士 長谷川 勇司

(54) 【発明の名称】 カーボンブラック含有成型体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 分散性に優れたカーボンブラック含有組成物を  
得る。

【解決手段】 有機化合物及び/又はその重合物0.5  
〜50重量部と、カーボンブラック50重量部〜99.  
5重量部とを予め混合した後、1〜500kgf/cm<sup>2</sup>  
で加圧成型することを特徴とするカーボンブラック含  
有成型体の製造方法。

3

散性が劣るものとなることも考えられる。

【0007】また、特開平2-142858号公報や特開3-193129号公報においては、ローラーコンパクタによりフレック状に圧縮造粒したカーボンブラックを顔料として用いることにより、インクビヒクルへの初期分散度の向上を図っている。しかしながら、こうして得られるフレック状のカーボンブラック造粒品においても、使用時の粉化、粒立等の抑制は十分ではなく、またカーボンブラック造粒物間の空隙が約40～50%程度残存することは避けられない。このため造粒物のみかけの嵩密度を低くしても、実測は造粒物自体の密度はその1.8～2.0倍程度となっている。それ故、嵩密度が小さい割にインクへの分散性を充分に良好に保つことが困難である。

【0008】このように、カーボンブラック、特に小粒径とすることができるとするファーストブラックのハンドリング性すなわち取り扱い時の容易さ、ビヒクルへの分散性とは二律背反関係にあり、ハンドリング性と分散性を同時に解決することは極めて困難であると考えられてきた。例えば、カーボンブラック協会編「カーボンブラック便覧<第三版>」(P.563)には、「汚染が少なくハンドリング性の優れたカーボンブラック、インクの生産や品質を更に向上させる為の易分散性カーボンブラックの開発が大きなニーズとなって来るものと考えられる。カーボンブラックのハンドリング性と分散性は二律背反関係にあり、界面化学やレオロジー、カーボンブラック形態や包膜、造形形態等の垣根を越えた改善が必要である。」と記載されていることから判るように、カーボンブラック業界において、ハンドリング性と分散性を同時に解決することは極めて困難であると広く認識されており、従来から様々な提案がなされているが、この2つの問題を同時に解決した例は無い。

【0009】このため、依然として粉末状、又は粒状の製品が流通し、粉塵等上述の問題を解決することはできなかった。すなわち、貯蔵・輸送コスト、ハンドリング・環境の向上を図ることによって各種組成物として用いた際に発現されるべきカーボンブラックの基本特性を損なったのでは、製品として満足されるべきものとは認められず、市場に受け入れられることはできない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】以上からも判るように、カーボンブラックの各種ビヒクルへの分散性は現状でも多大な費用がかかっており、この分散時間を短縮することこそカーボンブラックを加工する業者においては永遠のテーマとなっていた。本発明は、このような問題を改善し、成型加工による発塵抑制の効果を損わず、より短時間で効果的に各分散媒に分散させることを可能にする方法について鋭意検討した結果得られたものである。

【0011】すなわち本発明は、カーボンブラックの汚

4

染性を抑制し、且つ、容易に分散される特性を持つカーボンブラックを提供することを目的とする。ところでカーボンブラックのビヒクルへの分散は分散技術入門(日刊工業新聞社刊)等に記載のように、カーボンブラックを粗砕後樹脂・ワニス・溶媒等により表面を潤滑させる事、潤滑後外力によりカーボンブラックの凝集を解き事及びカーボンブラック表面に分散性ワニスや分散剤を吸着させ一旦ばぐれたカーボンブラックが凝集させない様、安定化させることが重要であると一般的にいわれている。

【0012】本発明者らがカーボンブラックの分散性改良の為種々検討を行った結果、練和工程の前に樹脂・ワニス・溶媒等とカーボンブラック表面とを接触させてカーボンブラック表面を潤滑させる事とカーボンブラックと親和性を持つ樹脂・ワニス・溶媒等の官能基を吸着点としてカーボンブラック表面へ樹脂・ワニス・溶媒等を吸着させる事が有効であることが判明した。しかしながらもう1つの課題である、加工時の発塵を抑制する為には、造粒加工や加工成型加工を行い、カーボンブラックを圧密する事が有効であるが、圧密されたカーボンブラックは、外部に露出した表面が小さい為、カーボンブラック圧密体が粗砕されるまでカーボンブラック全体の樹脂・ワニス・溶剤等の浸透がおこらず、長い分散時間あるいは高いエネルギーを要するのではないかと懸念された。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた。その結果、カーボンブラックに樹脂やゴム或いは各種添加剤を予め均一に混合した後、カーボンブラックを特定圧力で加工成型したカーボンブラック組成物をゴム、着色樹脂、インク、塗料等各種カーボンブラック含有組成物の製造に使用する事により、嵩密度の向上及び分散性を同時に満足しようという驚くべき知見を得、本発明に達した。

【0014】これによりカーボンブラックのビヒクルへの濡れ性が改善され、カーボンブラック粒子間の凝集も抑制されるため、分散性と発塵抑制の改良されたカーボンブラックが製造できることが考えられる。すなわち本発明は、有機化合物及び/又はその重合物0.5～50重量部と、カーボンブラック50重量部～99.5重量部とを予め混合した後、1～500kgf/cm<sup>2</sup>で加工成型することと特徴とするカーボンブラック含有成型体の製造方法等に存する。

【0015】なお、本発明のカーボンブラック組成物を用いると分散性が向上する機構は完全には明らかではないが、一般にカーボンブラックがワニスに分散する機構としては「空気・顔料界面-顔料・分散媒界面」という固体-気体界面から固体-液体界面への置換工程であり、得られた固体-液体分散系では顔料と分散媒の界面での相互作用と顔料固体表面の性質がその主役を果たすもの

ルコース、エチルヒドロキシエチルセルローズ、ヒドロキシポロビルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、セルロイド、再生セルローズ、ニトロセルローズ、硝化綿、オレフィン変成ワックス、エステル化ポリオレフィン樹脂等のポリオレフィンおよびその変成体。エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/エチルアクリレート共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタクリル酸共重合体、エチレン/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/塩化ビニルグラフト樹脂、エチレン/ビニルアルコール共重合体、カルボキシビニルコポリマー、N-ビニルピロリドン/ビニルアセテート共重合体、メチルビニルエーテル/ビニルアセテート共重合体、ポリエーテルスルホン、ポリスルホンアミド等のポリスルホン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、メチルビニルエーテル/マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリクイ酸ビニル、ポリ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ポリビニルステアレート、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン等のポリビニルエステル、ポリビニルブチルビニルエーテル、ポリメチルビニルエーテル等のポリビニルエーテル、ポリビニルアルコール、デキストリン、ゼラチン、キトサン、セラック、カゼイン、でんぷん、糖類、コラーゲン、卵白、海藻、カラギーナン、アルギン酸ナトリウム、寒天、キサンタンガム、フルラン等の水溶性樹脂、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等のロジン樹脂、ギルツナイト等のアスファルト及びその変成物が挙げられる。

【0022】塩基性官能基とはミノ基、4級アンモニウム塩、アミド等のルイス塩基性を示す官能基を指す。塩基性官能基を有する、有機物及びその重合体としてはアルキルアミン、アルキルエチレンジアミン、アルキルトリメチルアンモニウム、アルキルピリジニウム、アルキルジメチルベンジルアンモニウム等アルキルアミン及びアルキルアンモニウムの及びその変成物及びその塩。アミノ油変性アルキド樹脂、脱水ひまし油変性アルキド樹脂、大豆油変性アルキド樹脂、脂肪酸変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂等の変性アルキド樹脂、エポキシエーアミノ樹脂、エポキシエーアミン樹脂、アニン樹脂、尿素樹脂、ポリスルホンアミド、メラニン樹脂等のアミノ樹脂、ラウリル酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド、芳香族酸及び環状酸、オレフィン酸、マレイン酸、フタル酸等の多カルボン酸のアミド、が挙げられる。

【0023】これらの他にも有機化合物あるいはその重合体として、ポリスチレン、ABS樹脂等のスチレン共重合樹脂、ポリオレフィンとしては、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、更に高分子量ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、LLD

PE、ポリイソブチレン等のポリブテン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキサライド、ポリプロピレン、ポリエチレングリコール、流動パラフィン、ブチル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、低分子量ポリエチレン/アクリル酸コポリマータイプ、低分子量ポリプロピレン、エチレン/エチレンアクリレート共重合体、ポリアセタール、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、液晶ポリマー等のポリエステル樹脂、SBRゴム、ブチルゴム、クロロブレン、ネオブレン、天然ゴム、塩素化ゴム等のラテックス及び未加硫ゴム、環化ゴム、アラビアガム、コパルガム、ポリアクリルアミド、ポリアミド樹脂、塩素化ポリプロピレン、ウレタン樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリルエステル、スチレン、ポリメタクリルアミド、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリロニトリル等のアクリル樹脂、アイソマー、塩素化ポリエーテル、クロロエーテル樹脂、フッ素樹脂としては、FEP、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル等が使用できる。ポリアミドとしては、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン66等の脂肪族ポリアミド、ポリフェニレンテレフタラミド、ポリフェニレンテレフタルアミド等、ポリアミドイミド、ポリアミド酸等が挙げられる。

【0024】ポリフェニレンオキサライド、ポリメチレン、ポリウレタン樹脂、ジアルキルテレフタレート樹脂、ユリア樹脂、メラニン樹脂、ウレタン樹脂、ブタジエン樹脂、ポリメチルスチレン、ポリメチレンも用いることができる。カルボキシビニルコポリマー、CR-39、フタル酸ジアルキル樹脂等のアルキル樹脂、シリコーン樹脂、ビニルエステル樹脂等が使用できる。フuran樹脂、ポリメタクリルアミド、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリロニトリル等がある。アイソマー、塩素化ポリエーテル、クロロエーテル樹脂、石油樹脂も使用できる。オレフィン、ナフレン、アロマ等の任意の割合での混合物である鉱物油、ジブチルテレフタレート、ジブチルテレフタレート等のフタル酸エステル類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類も使用できる。

【0025】これらの有機化合物及び/又はその重合物を、上記カーボンブラックと混合する。混合の形態としては、一般的な混合操作を採ればよく、特に制限されない。具体的にはカーボンブラック及び上述の有機化合物及び/又はその重合物を各種の混合容器に投入して攪拌することが挙げられる。ただし、ゴム組成物の混練におけるように混合することにより成分が圧縮され固体-液体のような相変化を生じるような形態は望ましくない。なぜならこの場合、後述する加圧成型が困難となり易

表-1

	実施例1	比較例1	比較例2
カーボンブラック重量部	90	100	90
ワックスOP重量部	15	0	15
混合方法	ミキサー混合後 成型	混合無し	成型後練和時に 混合
成型圧力(kg/cm <sup>2</sup> )	40	40	40
成型体密度(g/cc)	0.765	0.761	0.761
ABS分散指数	1020	1350	1330

## 【0034】考察

表-1に実施例1、比較例1及び2の各々の成分の配合割合、混合方法、成型圧力、得られた成型体の密度、ABS分散指数を示す。比較例1及び2に比べ、実施例1で得られた予めミキサーで予備混合した後加圧成型して得られた成型体は、同一機と時間の分散でも5 $\mu$ 以上のカーボンブラック未分散塊が30%以上も少なくなっており、実用の分散系において20~40%程度の分散時間短縮が可能と推定される。

## 【0035】実施例2

\*  
表-2

	実施例2	比較例3	比較例4
カーボンブラック重量部	90	100	90
ポリブチン重量部	20	0	15
混合方法	ミキサー混合後 成型	混合無し	成型後練和時に 混合
成型圧力(kg/cm <sup>2</sup> )	40	40	40
成型体密度(g/cc)	0.762	0.761	0.761
PE分散指数	186	345	362

## 【0037】考察

表-2に実施例2、比較例3及び4における各成分の配合割合、混合方法、得られた成型体の密度、PE分散指数を示す。粉状ポリエチレン樹脂を予め混合した後成型した実施例2では、比較例3及び4に比べカーボンブラ

\*カーボンブラック「#45」に対し、粉状低密度ポリエチレン(平均粒度0.5mm)をミキサーで混合した後、加圧成型してカーボンブラック含有成型体を得た。比較例3及び4樹脂未添加でカーボンブラックを加圧成型したものを比較例3、粉状ポリエチレンを練和時に同時投入したものを比較例4とした。

## 【0036】

【表2】

ックの50%程度未分散塊は少なくなっており、実用の分散系において40~60%程度の分散時間の短縮が可能と推定される。カーボンブラック(三菱化学(株)製「#31」)に対し、スピンドル油を添加しミキサー混合した後、加圧成型してカーボンブラック含有成型体を



や配管閉塞による装置整備を殆ど実施しないで混合、練和加工が実施できる。

【0043】

【発明の効果】本発明により、カーボンブラック含有組成物の製造が容易となり、カーボンブラック取り扱い時の粉塵汚染等も防止することができる。また、本発明によれば、従来存在したカーボンブラックマスターバッチに比較して、熔融混練を行うことなく成型することがで

きるため、カーボンブラック含有量が50重量%以上とカーボンブラック含有量の高いカーボンブラック含有組成物として成型体を形成することができる。このため得られた成型体の物性の劣化を防止することができる。また加熱あるいは発熱及びこれに伴うビヒクルの相変化を伴わずに成型できるため、ビヒクルである樹脂、ワニス等の劣化も防止できる。さらに得られたカーボンブラック含有成型体はハンドリング性が極めて優れている。